INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 43/80

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

WO 00/00031

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

6. Januar 2000 (06.01.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/04374

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. Juni 1999 (24.06.99)

(30) Prioritätsdaten:

1373/98

26. Juni 1998 (26.06.98)

CH

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser AT US): NO-VARTIS AG [CH/CH]; Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).
- (71) Anmelder (nur für AT): NOVARTIS-ERFINDUNGEN VER-WALTUNGSGESELLSCHAFT MBH [AT/AT]; Brunner Strasse 59, A-1230 Vienna (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÜEGG, Willy [CH/CH]; Felmetweg 6, CH-5073 Gipf-Oberfrick (CH).
- (74) Anwalt: BECKER, Konrad; Novartis AG, Corporate Intellectual Property, Patent & Trademark Dept., CH-4002 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: HERBICIDE
- (54) Bezeichnung: HERBIZIDES MITTEL

(57) Abstract

The invention relates to a herbicide containing a compound having formula (I) in addition to common formulation auxiliary agents, wherein n represents 0 or 1 and b) is a synergistically active quantity of one or more compounds selected from the compounds of formulas 2.1 to 2.33. The inventive herbicide may also contain a safener.

(57) Zusammenfassung

Herbizides Mittel, enthaltend neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln eine Verbindung der Formel (I), worin n 0 oder 1 bedeutet, und b) einer synergistich wirksamen Menge einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33. Die Erfindungsgemässen Mittel können ferner einen Safener enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
· BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	******	Republik Mazedonien	TR	
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Türkei
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA.	Trinidad und Tobago
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien		Ukraine
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	UG	Uganda
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE			Amerika
CG	Kongo	KE	Kenia	NL.	Niger	UZ	Usbekistan
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan		Niederlande	VN	Vietnam
CI	Côte d'Ivoire	KP	_	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CM	Kamerun	K.F	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CN	China	KR	Korea	PL	Polen		
CU	Kuba	+	Republik Korea	PT	Portugal		
CZ	Tschechische Republik	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
DE	Deutschland	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Dänemark	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
		LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Herbizides Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues herbizides synergistisches Mittel, welches eine herbizide Wirkstoffkombination enthält, die sich zur selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen, wie beispielsweise in Kulturen von Mais, eignet.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, sowie die Verwendung dieses neuen Mittels zu diesem Zweck.

Die Verbindungen der Formel I

$$\begin{array}{c} \text{MeSO}_2 \\ \text{Me} - \text{S} \\ \text{N} \\ \text{O} \end{array}$$

worin n 0 oder 1 bedeutet, besitzen herbizide Wirkung, wie dies beispielsweise in WO 97/43270 beschrieben ist.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß eine mengenmäßig variable Kombination von Wirkstoffen, d.h. eines Wirkstoffs der Formel I mit einem oder mehreren der unten aufgeführten. bekannten und teilweise auch im Handel erhältlichen Wirkstoffen der Formeln 2.1 bis 2.33 eine synergistische Wirkung entfaltet, die die Mehrzahl der vorzugsweise in Nutzpflanzenkulturen vorkommenden Unkräuter sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflaufverfahren zu bekämpfen vermag.

Es wird daher gemäß der vorliegenden Erfindung ein neues synergistisches Mittel zur selektiven Unkrautbekämpfung vorgeschlagen, das neben üblichen inerten Formulierungshilfstoffen als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer Verbindung der Formel 1

worin n 0 oder 1 bedeutet, und

b) einer synergistisch wirksamen Menge einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus der Verbindung der Formel 2.1

worin R₁ CH₂-OMe, Ethyl oder Wasserstoff;

R₂ Wasserstoff oder R₁ und R₂ zusammen die Gruppe -CH=CH-CH=CH-; und der Verbindung der Formel 2.2

$$\begin{array}{c}
R_3 \\
R_5 \\
CH_2CI
\end{array}$$
(2.2),

worin R_3 Ethyl, R_4 für Methyl oder Ethyl und R_5 für -CH(Me)-CH₂OMe, <S>-CH(Me)-CH₂OMe, CH₂OMe oder CH₂O-CH₂CH₃; und der Verbindung der Formel 2.3

$$\begin{array}{c}
Me \\
S \\
N \\
CH_2CI
\end{array}$$
(2.3)

worin R $_6$ CH(Me)-CH $_2$ OMe oder <S>CH(Me)-CH $_2$ OMe; und der Verbindung der Formel 2.4

worin R_7 Chlor oder SMe, R_8 Ethyl und R_9 Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl; und der Verbindung der Formel 2.5

worin R₁₀ Ethyl oder n-Propyl, R₁₁ COO 1/2 Ca⁺⁺, -CH₂-CH(Me)S-CH₂CH₃ oder die Gruppe

und der Verbindung der Formel 2.6

worin R_{12} Wasserstoff, Methoxy oder Ethoxy, R_{13} Me, Methoxy oder Fluor, R_{14} COOMe, Fluor oder Chlor, R_{15} Wasserstoff oder Me, Y Methin oder Stickstoff, Z Methin oder Stickstoff und R_{16} Fluor oder Chlor; und der Verbindung der Formel 2.7

worin R₁₇ Wasserstoff oder -C(O)-S-n-Octyl; und der Verbindung der Formel 2.8

worin R₁₈ Brom oder Jod; und der Verbindung der Formel 2.9

worin R₁₉ Chlor oder Nitro; und der Verbindung der Formel 2.10

worin R_{20} Fluor oder Chlor und R_{21} -CH₂-CH(Cl)-COOCH₂CH₃ oder -NH-SO₂Me; und der Verbindung der Formel 2.11

worin R₂₂ Trifluormethyl oder Chlor; und der Verbindung der Formel 2.12

Me
$$\stackrel{\text{P}}{\underset{\text{O}}{\longrightarrow}}$$
 COOH (2.12),

worin R₂₃ NH₂ oder <S>NH₂ bedeuten; und der Verbindung der Formel 2.13

worin Y₁ Stickstoff, Methin oder N-Me, Y₂ Stickstoff, Methin oder C-I, Y₃ Methin, Y₄ Methin oder Y₃ und Y₄ zusammen Schwefel oder C-CI, Y₅ Stickstoff oder Methin, Y₆ für Methyl oder Methoxy und R₂₄ CONMe₂, COOMe, CH₂-CH₂CF₃ oder SO₂CH₂CH₃ bedeuten, oder deren Natriumsalze;

und der Verbindung der Formel 2.14

Me
$$N-N$$
 Me $N-N$ Me $N-N$ $N-N$ $N-H$ $N-H$

und der Verbindung der Formel 2.15

$$O_2N$$
 O_2
 O_2

und der Verbindung der Formel 2.18

Me
$$N^{+}O^{-}$$

Me $N^{+}O^{-}$

Me (2.18) ,

 $N^{+}O^{-}$

Me Me

und der Verbindung der Formel 2.19

und der Verbindung der Formel 2.20

Me
$$N$$
 S Et Me Me Me Me

$$CI$$
 CF_3
 CF

und der Verbindung der Formel 2.23

und der Verbindung der Formel 2.26

und der Verbindung der Formel 2.27

und der Verbindung der Formel 2.28

$$F_3C$$
 S
 Me
 $N=N$
 $N=N$

und der Verbindung der Formel 2.31

$$\begin{array}{c|c}
CI & O \\
N=N & N
\end{array}$$
(2.31),

und der Verbindung der Formel 2.32

$$CI$$
 N
 N
 Me
 Me
 Me
 Me
 Me

In den obigen Formeln bedeutet "Me" die Methylgruppe.

Es ist in hohem Maße überraschend, daß die Kombination des Wirkstoffs der Formel I mit einem oder mehreren Wirkstoffen ausgewählt aus den Formeln 2.1 bis 2.33 die prinzipiell zu erwartende additive Wirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter übersteigt und so die Wirkungsgrenzen der einzelnen Wirkstoffe insbesondere in zweierlei Hinsicht erweitert: Zum einen werden die Aufwandmengen der Einzelverbindungen der Formeln I und 2.1 bis 2.33 bei gleichbleibend guter Wirkung gesenkt. Zum anderen erzielt das erfindungsgemäße Mittel auch dort noch einen hohen Grad der Unkrautbekämpfung, wo die Einzelsubstanzen im Bereich geringer Aufwandmengen agronomisch nicht mehr brauchbar geworden sind. Dies hat eine wesentliche Verbreiterung des Unkrautspektrums und eine zusätzliche Erhöhung der Selektivität für die Nutzpflanzenkulturen zur Folge, wie es im Falle einer unbeabsichtigten Wirkstoffüberdosierung notwendig und erwünscht ist. Des weiteren erlaubt das erfindungsgemäße Mittel unter Beibehaltung der herausragenden Kontrolle der Unkräuter in Nutzpflanzen eine größere Flexibilität bei Nachfolgekulturen

Das erfindungsgemäße Mittel kann gegen eine große Anzahl agronomisch wichtiger Unkräuter, wie Stellaria. Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Phaseolus, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea. Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica verwendet werden. Das erfindungsgemäße Mittel ist für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet. Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich vorzugsweise zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen wie Getreide, Raps, Zuckerrübe, Zuckerrohr, Plantagen, Reis, Mais und Soja sowie zur nicht-selektiven Unkrautkontrolle.

Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.13 sind unter den Namen Imazamox, Imazethapyr, Imazaquin, Imazapyr. Metolachlor, Alachlor, Acetochlor,

Dimethenamid, Atrazin, Terbuthylazin, Simazin, Terbutyrn,

Prohexadione Calcium, Sethoxydim, Clethodim, Tepraloxydim, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Bromoxynil, Ioxynil, Sulcotrione, Carfentrazone, Sulfentrazone, Isoxaflutole, Glufosinate, Primisulfuron, Prosulfuron, Rimsulfuron, Halosulfuron, Nicosulfuron, und Thifensulfuron bekannt und im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997 unter den Entry-Nummern 412, 415, 414, 413, 493, 14, 6, 240, 34, 692, 651, 693, 595, 648, 146, 49. 339, 495, 626, 88, 425, 664, 112, 665, 436, 382, 589, 613, 644, 389, 519 und 704 beschrieben. Die Verbindung der Formel 2.13, worin Y₁, Y₃ und Y₄ für Methin, Y₂ für C-I, R₂₄ für COOMe, Y₅ für Stickstoff und Y₆ für Methyl steht, ist unter dem Namen lodosulfuron (insbesondere das Natriumsalz) aus AGROW Nr. 296, 16. Januar 1998, Seite 22 bekannt.

Das S-Enantiomer der Verbindung der Formel 2.12 ist unter der CAS-Reg.Nr. [35597-44-5] registriert. Verbindungen aus der allgemeinen Formel 2.2, aRS,1'S(-)N-(1'-Methyl-2'-methoxyethyl)-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin, sowie aus der allgemeinen Formel 2.3, (1S,aRS)-2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-acetamid, sind beispielsweise in WO 97/34485 beschrieben.

Die Verbindung der Formel 2.9, worin R₁₉ für NO₂ steht, ist unter dem Namen Mesotrione bekannt und beispielsweise in US-A-5,006,158 beschrieben. Die Verbindung der Formel 2.6, worin R₁₂ Ethoxy, R₁₃ Fluor, Y Methin, R₁₄ Methoxycarbonyl, R₁₅ Wasserstoff und R₁₆ Chlor bedeutet, ist unter dem Namen Cloransulam beispielsweise aus AGROW Nr. 261, 2. August 1996, Seite 21 bekannt.

Ferner sind folgende Verbindungen des erfindungsgemäßen Mittels im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997 beschrieben:

Verbindung der Formel (Name)	Pesticide Manual eleventh ed., Entry No.:
2.14 (Metribuzin)	497
2.15 (Aclonifen)	8
2.16 (Glyphosate)	383
2.17 (Bentazone)	65
2.18 (Pendimethalin)	557

WO 00/00031 PCT/EP99/04374

- 12 -

Verbindung der Formel (Name)	Pesticide Manual eleventh ed., Entry No.:
2.19 (Dicamba)	210
2.20 (Butylate)	100
2.22 (Clomazone)	150
2.23 (2,4-D)	192
2.24 (Flumiclorac)	340
2.25 (Fluthiacet-methyl)	359
2.26 (Flurtamone)	356
2.27 (Flumioxazin)	341
2.28 (Paraquat)	550
2.29 (Azafenidin)	37
2.30 (Fluthiamid)	51
3.33 (Sulfosate)	383

Die Verbindung der Formel 2.7 worin R_{17} Wasserstoff bedeutet, und ihre Herstellung ist in US-A-3,790,571, die Verbindung der Formel 2.6, worin R_{12} Ethoxy, Z für Stickstoff, R_{13} für Fluor, R_{14} für Chlor und R_{15} für Wasserstoff und R_{16} für Chlor steht, ist in US-A-5,498,773 beschrieben.

Die Verbindung der Formel 2.21 und ihre Herstellung ist in US-A-5,183,492, die Verbindung der Formel 2.22 ist unter dem Namen Isoxachlortole in AGROW Nr. 296, 16. Januar 1998, Seite 22 beschrieben. Die Verbindung der Formel 2.31 ist unter dem Namen Fentrazamide in The 1997 British Crop Protection Conference - Weeds, Conference Proceedings Vol. 1, 2-8. Seiten 67 bis 72, die Verbindung der Formel 2.32 ist unter dem Namen JV 485 (Isoxapropazol) in The 1997 British Crop Protection Conference - Weeds, Conference Proceedings Vol. 1, 3A-2, Seiten 93 bis 98 beschrieben.

Bevorzugte erfindungsgemäße synergistische Mischungen enthalten als Wirkstoffe eine Verbindung der Formel I sowie entweder eine Verbindung der Formel 2.2.1

$$CH_3$$
 $C(O)$ - CH_2CI
 N
 C_2H_5
 CH_3
 $C(O)$ - CH_2CI
 C_2H_5
 CH_3
 $C(O)$ - CH_2CI
 C

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), oder eine Verbindung der Formel 2.2.2

$$CH_3$$
 $C(O)$ - CH_2CI
 C_2H_5
 CH_3
 $C(O)$ - CH_2CI
 C_2H_5
 CH_3
 CO - CH_2CI
 CO - CH_2CI

oder eine Verbindung der Formel 2.2, worin R_3 für Ethyl, R_4 für Methyl und R_5 für Ethoxymethyl steht, oder eine Verbindung der Formel 2.2, worin R_3 für Ethyl, R_4 für Ethyl und R_5 für Methoxymethyl steht, oder eine Verbindung der Formel 2.3, oder eine

Verbindung der Formel 2.4, worin R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Isopropyl steht, oder R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Tert.-Butyl steht, oder eine Verbindung der Formel 2.6, worin R₁₂ Wasserstoff, Z Methin, R₁₃ Methyl, Y Stickstoff, R₁₄ Fluor, R₁₅ Wasserstoff, und R₁₆ Fluor, oder R₁₂ Methoxy, Z Methin, R₁₃ Methoxy, Y Methin, R₁₄ Chlor, R₁₅ Methyl und R₁₆ Chlor bedeuten, oder eine Verbindung der Formel 2.7, worin R₁₇ für -C(O)-S-n-Octyl steht, oder eine Verbindung der Formel 2.9, oder eine Verbindung der Formel 2.11, worin R₂₂ Trifluormethyl bedeutet, oder eine Verbindung der Formel 2.12, oder eine Verbindung der Formel 2.13, worin Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Dimethylaminocarbonyl und Y₅ Methin, oder Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Methoxycarbonyl und Y₅ Methin, oder Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Stickstoff oder Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Ethylsulfonyl und Y₅ Methin, oder Y₁ N-Me, Y₂ Stickstoff, Y₃ und Y₄ zusammen C-Cl, R₂₄ Methoxycarbonyl und Y₅ Methin bedeuten, oder eine Verbindung der Formel 2.16, oder eine Verbindung der Formel 2.18, oder eine Verbindung der Formel 2.19, oder eine Verbindung der Formel 2.30.

Eine weitere Gruppe von bevorzugten erfindungsgemäßen synergistischen Mischungen enthalten als Wirkstoffe eine Verbindung der Formel 1, eine Verbindung der Formel 2.2.1

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), sowie eine Verbindung ausgewählt aus der Formel 2.4, worin R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Isopropyl steht, oder R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Tert.-Butyl steht, und der Formel 2.6, worin R_{12} Wasserstoff, Z Methin, R_{13} Methyl, Y Stickstoff, R_{14} Fluor, R_{15} Wasserstoff, und R_{16} Fluor, oder R_{12} Methoxy, Z Methin, R_{13} Methoxy, Y Methin, R_{14} Chlor, R_{15} Methyl und R_{16} Chlor bedeuten, und der Formel 2.7, worin R_{17} für -C(O)-S-n-Octyl steht, und der Formel 2.13, worin Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Dimethylaminocarbonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} 3-Trifluorpropyl und Y_5 Stickstoff oder Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Ethylsulfonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 N-Me, Y_2 Stickstoff, Y_3 und Y_4 zusammen C-Cl, R_{24} Methoxycarbonyl und Y_5 Methin bedeuten, und der Formel 2.9, und der Formel 2.11, worin R_{22} Trifluormethyl bedeutet, und der Formel 2.12, und der Formel 2.16, und der Formel 2.18, und der Formel 2.19.

Als ganz besonders wirksame Mittel haben sich Kombinationen der Verbindungen der Formel I mit der Verbindung der Formel 2.2.1

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin) erwiesen.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält den Wirkstoff der Formel I und die Wirkstoffe der Formeln 2.1 bis 2.33 in beliebigem Mischungsverhältnis, in der Regel mit einem Überschuß der einen über die anderen Komponente. Im allgemeinen liegen die Mischungsverhältnisse (Gewichstsverhältnisse) zwischen dem Wirkstoff der Formel I und den Mischpartnern der Formeln 2.1 bis 2.33 zwischen 1:2000 bis 2000:1, insbesondere zwischen 200:1 und 1:200.

Die Aufwandmenge kann innerhalb weiter Bereiche variieren und hängt von der Beschaffenheit des Bodens, der Art der Anwendung (pre- oder postemergent; Saatbeizung; Anwendung in der Saatfurche; no tillage Anwendung etc.), der Kulturpflanze, dem zu bekämpfenden Unkraut, den jeweils vorherrschenden klimatischen Verhältnissen und anderen durch Anwendungsart, Anwendungszeitpunkt und Zielkultur bestimmten Faktoren ab. Im allgemeinen kann das erfindungsgemäße Wirkstoffgemisch mit einer Aufwandmenge von 1 bis 5000 g Wirkstoffgemisch/ha angewendet werden.

Die Gemische der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 können in unveränderter Form, d.h. wie sie in der Synthese anfallen, eingesetzt werden. Vorzugsweise verarbeitet man sie aber auf übliche Weise mit den in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Hilfsmitteln, wie Lösungsmittel, feste Träger oder Tenside, z.B. zu emulgierbaren Konzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden, gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die die Wirkstoffe der Formeln I und 2.1 bis 2.33, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere feste oder flüssige Formulierungshilfsmittel enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden.

Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht.

WO 00/00031 PCT/EP99/04374

- 16 -

Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485, Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides.

Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen:

(% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %

oberflächenaktives Mittel: 1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %

flüssiges Trägermittel: 5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %

festes Trägermittel:

99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch:

5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %

Wasser:

94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %

oberflächenaktives Mittel:

1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %

oberflächenaktives Mittel:

0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %

festes Trägermaterial:

5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %

festes Trägermittel:

99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erfäutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

F1. Emulsionskonzentrate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether	4 %	-	4 %	4 %
(36 Mol EO)				
Octylphenol-polyglykolether	-	4 %	-	2 %
(7-8 Mol EO)				
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff-	85 %	78 %	55 %	16 %
gemisch C ₉ -C ₁₂				

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

F2. Lösungen	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %

1-Methoxy-3-(3-methoxy-			•	
propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff-	75 %	60 %	-	-
gemisch C ₉ -C ₁₂				
Die Läeungen eind zur Anwen	alicina ar tar 🗁 a incential			

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

F3. Spritzpulver	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether	-	1 %	2 %	-
(7-8 Mol EO)				
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

F4. Umhüllungs-Granulate	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	99.0 %	93 %	83 %

(Æ 0.1 - 1 mm)

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

F5. Umhüllungs-Granulate	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %

Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	98.0 %	92 %	80 %
(Æ 0.1 - 1 mm)			

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

F6. Extruder-Granulate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

F7. Stäubemittel	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum oder Champagnerkreide	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

F8. Suspensions-Konzentrate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether	-	1 %	2 %	-
(15 Mol EO)				
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd-	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Lösung				
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %

Wasser 87 % 79 % 62 % 38 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, den Wirkstoff der Formel I und den oder die Mischungspartner der Formeln 2.1 bis 2.33 einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen in Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.

Biologische Beispiele:

Ein synergistischer Effekt liegt immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombination der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 größer ist als die Summe der Wirkung der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende herbizide Wirkung We für eine gegebene Kombination zweier Herbizide kann (vgl. COLBY, S.R., "Calculating synergistic and antagonstic response of herbicide combinations", Weeds 15, Seiten 20-22, 1967) wie folgt berechnet werden:

$$We = X + [Y \bullet (100 - X)/100]$$

Dabei bedeuten:

X = Prozent Herbizidwirkung bei Behandlung mit der Verbindung der Formel I mit p kg Aufwandmenge pro Hektar im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle (= 0 %).

Y = Prozent Herbizidwirkung bei Behandlung mit einer Verbindung der Formel 2.1 bis 2.33 mit q kg Aufwandmenge pro Hektar im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle.

We = Erwartete herbizide Wirkung (Prozent Herbizidwirkung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle) nach Behandlung mit den Verbindungen der Formeln I und 2.1 bis 2.33 bei einer Aufwandmenge von p + q kg Wirkstoffmenge pro Hektar.

- 21 -

Ist die tatsächlich beobachtete Wirkung größer als der zu erwartende Wert We, so liegt Synergismus vor.

Der synergistische Effekt der Kombinationen des Wirkstoffs der Formel I mit den Wirkstoffen der Formel 2.1 bis 2.33 wird in den folgenden Beispielen demonstriert.

Versuchsbeschreibung postemergenter Test:

Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Kunststofftöpfen bis zum 2-3 Blattstadium angezogen. Als Kultursubstrat wird eine Standarderde verwendet. Im 2-3 Blattstadium werden die Herbizide allein als auch in Mischung auf die Testpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als wäßrige Suspension der Prüfsubstanzen in 500 I Wasser/ha. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feldbedingungen und Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 20 Tagen (% Wirkung, 100 % = Pflanze abgestorben, 0 % = keine phytotoxische Wirkung). Die Resultate sind in den folgenden Tabellen 1 bis 3 angegeben.

Die Verbindung der Formel I, worin n für 0 steht, ist als Verbindung der Formel la bezeichnet. Die Verbindung der Formel I, worin n für 1 steht, ist als Verbindung der Formel Ib bezeichnet.

Tabelle 1: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel la mit Halosulfuron:

Testpflanze	la	Halosulfuron	la 150 g/ha + Halosulfuron	Erwartungswert We
	150	100 g/ha	100 g/ha	nach Colby
	g/ha			
Digitaria	75	25	90	81

<u>Tabelle 2: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel la mit Glyphosate:</u>

Testpflanze	la	Glyphosate	la 150 g/ha + Glyphosate	Erwartungswert We
	150	500 g/ha	500 g/ha	nach Colby

·	g/ha			
Cyperus	0	75	80	75

<u>Tabelle 3: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel Ib mit Primisulfuron:</u>

Testpflanze	la	Primisulfuron	la 75 g/ha + Primisulfuron	Erwartungswert We
	75 g/ha	20 g/ha	20 g/ha	nach Colby
Cyperus	10	90	95	91

Versuchsbeschreibung preemergenter Test:

Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Kunststofftöpfen in Standarderde ausgesät. Unmittelbar nach der Saat werden die Prüfsubstanzen in wäßriger Suspension appliziert (500 I Wasser/ha). Anschließend werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter Optimalbedingungen angezogen. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feldbedingungen und Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 26 Tagen (% Wirkung, 100 % = Pflanze abgestorben, 0 % = keine phytotoxische Wirkung). Die Resultate sind in den folgenden Tabellen 4 bis 7 angegeben.

<u>Tabelle 4: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel la mit Terbuthylazin:</u>

Testpflanze	la	Terbuthylazin	la 50 g/ha + Terbuthylazin	Erwartungswert We
	50 g/ha	200 g/ha	200 g/ha	nach Colby
Ipomoea	60	30	85	72
Polygonum	40	60	90	76
Xanthium	75	0	100	75

Tabelle 5: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel la mit Atrazin:

Testpflanze	la	Atrazin	la 50 g/ha + Atrazin 200 Erwartungswert We

	50 g/ha	200 g/ha	g/ha	nach Colby
Polygonum	40	90	98	94
Xanthium	75	0	90	75

<u>Tabelle 6: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel Ib mit Terbuthylazin:</u>

Testpflanze	lb 37,5	Terbuthylazin	lb 37,5 g/ha +	Erwartungswert We
	g/ha	200 g/ha	Terbuthylazin 200 g/ha	nach Colby
Ipomoea	60	30	95	72
Polygonum	30	60	95	72
Xanthium	75	0	100	75

Tabelle 7: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel Ib mit Atrazin:

Testpflanze	lb 37,5	Atrazin	lb 37,5 g/ha + Atrazin 200	Erwartungswert We
	g/ha	200 g/ha	g/ha	nach Colby
Ipomoea	60	70	100	88
Xanthium	75	0	90	75

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß spezielle Safener zur Mischung mit dem erfindungsgemäßen synergistischem Mittel geeignet sind. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein selektiv-herbizides Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Kulturen von Mais, welches eine Verbindung der Formel I, gegebenenfalls eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 und einen Safener (Gegenmittel, Antidot) enthält und welches die Nutzpflanzen, nicht aber die Unkräuter vor der phytotoxischen Wirkung des Herbizides bewahrt. sowie die Verwendung dieses Mittels zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

Erfindungsgemäß wird somit ferner ein selektiv-herbizides Mittel vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

- a) einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I und einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 und
- b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus der Verbindung der Formel 3.1

und der Verbindung der Formel 3.3

und der Verbindung der Formel 3.4

und der Verbindung der Formel 3.7

und der Verbindung der Formel 3.8

Cl₂CHCON(CH₂CH=CH₂) (3.9),

und der Formel 3.10

und der Formel 3.11

a) eine herbizid-synergistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I, einer Verbindung der Formel 2.2.1

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), sowie einer Verbindung ausgewählt aus der Formel 2.4, worin R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Isopropyl steht, oder R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Tert.-Butyl steht, und der Formel 2.6, worin R_{12} Wasserstoff, Z Methin, R_{13} Methyl, Y Stickstoff, R_{14} Fluor, R_{15} Wasserstoff, und R_{16} Fluor, oder R_{12} Methoxy, Z Methin, R_{13} Methoxy, Y Methin, R_{14} Chlor, R_{15} Methyl und R_{16} Chlor bedeuten, und der Formel 2.7, worin R_{17} für -C(O)-S-n-Octyl steht, und der Formel 2.13, worin Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Dimethylaminocarbonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} 3-Trifluorpropyl und Y_5 Stickstoff oder Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Ethylsulfonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 N-Me, Y_2 Stickstoff, Y_3 und Y_4 zusammen C-Cl, R_{24} Methoxycarbonyl und Y_5 Methin bedeuten, und der Formel 2.9, und der Formel 2.11, worin R_{22} Trifluormethyl bedeutet, und der Formel 2.12, und der Formel 2.16, und der Formel 2.18, und der Formel 2.19, und b) eine herbizid-antagonistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel 3.1

$$\begin{array}{c|c}
O \\
N \\
Me
\end{array}$$
(3.1).

Ein besonders bevorzugtes selektiv-herbizides Mittel enthält a) eine herbizid-synergistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel 1 und einer Verbindung der Formel 2.2.1

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), und

b) eine herbizid-antagonistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel 3.1

$$\begin{array}{c|c}
O \\
N \\
CI \\
O
\end{array}$$
(3.1).

Ferner sind diejenigen erfindungsgemäßen selektiv-herbiziden Mittel bevorzugt, die als herbizid-synergistisch wirksame Menge eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung der Formel 2.2 und als herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Formel 3.1 bis 3.11 enthalten.

Die Erfindung betrifft ferner ein selektiv-herbizides Mittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen,

Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

- a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I und
- b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus der Verbindung der Formel 3.1

und der Verbindung der Formel 3.3

und der Verbindung der Formel 3.4

und der Verbindung der Formel 3.5

und der Verbindung der Formel 3.6

und der Formel 3.9

Cl₂CHCON(CH₂CH=CH₂) (3.9),

und der Formel 3.10

und der Formel 3.11

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, welches darin besteht, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid wirksamen Menge des Herbizids der Formel I, gegebenenfalls einem oder mehreren Herbiziden ausgewählt aus den

Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 und einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners der Formeln 3.1 bis 3.11 behandelt.

Die Verbindungen der Formel 3.1 bis 3.11 sind bekannt und beispielsweise im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997 unter den Entry-Nummern 61 (Formel 3.1, Benoxacor). 304 (Formel 3.2, Fenclorim), 154 (Formel 3.3, Cloquintocet), 462 (Formel 3.4, Mefenpyr-diethyl), 377 (Formel 3.5, Furilazol), 363 (Formel 3.8, Fluxofenim), 213 (Formel 3.9, Dichlormid) und 350 (Formel 3.10, Flurazole) beschrieben. Die Verbindung der Formel 3.11 ist unter der Bezeichnung MON 4660 (Monsanto) bekannt.

Die Verbindung der Formel 3.6 (AC 304415) ist beispielsweise in der EP-A-0 613 618, die Verbindung der Formel 3.7 in der DE-A-2948535 beschrieben.

Als Kulturpflanzen, welche durch die Safener der Formeln 3.1 bis 3.11 gegen die schädigende Wirkung der oben erwähnten Herbizide geschützt werden können, kommen insbesondere Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis, ganz besonders in Mais in Betracht. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um monokotyle wie um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel Stellaria, Agrostis, Digitaria, Avena, Apera, Brachiaria, Phalaris, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Panicum, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Sorghum bicolor, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica.

Als Anbauflächen gelten die bereits mit den Kulturpflanzen bewachsenen oder mit dem Saatgut dieser Kulturpflanzen beschickten Bodenareale wie auch die zur Bebauung mit diesen Kulturpflanzen bestimmten Böden.

Ein Safener der Formel 3.1 bis 3.11 kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Boden gegeben werden. Er kann aber auch für sich allein

oder zusammen mit dem Herbizid nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanzen oder des Saatgutes mit dem Safener kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation des Herbizids erfolgen. Die Behandlung der Pflanze kann man jedoch auch durch gleichzeitige Applikation von Herbizid und Safener (z.B. als Tankmischung) vornehmen. Die zu applizierende Aufwandmenge Safener zu Herbizid richtet sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, welche entweder unter Verwendung einer Tankmischung mit einer Kombination von Safener und Herbizid oder durch getrennte Applikation von Safener und Herbizid erfolgt, liegt in der Regel ein Verhältnis von Herbiziden zu Safener von 100:1 bis 1:10, bevorzugt 20:1 bis 1:1, vor. In der Regel werden bei der Feldbehandlung 0,001 bis 1,0 kg Safener/ha, vorzugsweise 0,001 bis 0,25 kg Safener/ha, appliziert.

Die Aufwandmengen an Herbiziden liegt in der Regel zwischen 0,001 bis 2 kg/ha, vorzugsweise jedoch zwischen 0,005 bis 0,5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet.

Bei der Samenbeizung werden im allgemeinen 0,001 bis 10 g Safener/kg Samen, vorzugsweise 0,05 bis 2 g Safener/kg Samen, appliziert. Wird der Safener in flüssiger Form kurz vor der Aussaat unter Samenquellung appliziert, so werden zweckmäßigerweise Safenerlösungen verwendet, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 ppm, enthalten.

Zur Applikation werden die Safener der Formeln 3.1 bis 3.11 oder Kombinationen von diesen Safenern mit dem Herbizid der Formel I und einem oder mehreren Herbiziden ausgewählt aus den Formeln 2.1 bis 2.33 zweckmäßigerweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln zu Formulierungen verarbeitet, z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln.

WO 00/00031 PCT/EP99/04374

- 32 -

Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit flüssigen oder festen Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formeln I, 2.1 bis 2.33 und 3.1 bis 3.11 nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I, einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 und den Verbindungen der Formeln 3.1 bis 3.11, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides. Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Für die Verwendung von Safenern der Formeln 3.1 bis 3.11 oder sie enthaltender Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende

Wirkungen von Herbiziden der Formeln I und 2.1 bis 2.33 kommen verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

i) Samenbeizung

- a) Beizung der Samen mit einem als Spritzpulver formulierten Wirkstoff der Formeln 3.1 bis 3.11 durch Schütteln in einem Gefäß bis zur gleichmäßigen Verteilung auf der Samenoberfläche (Trockenbeizung). Man verwendet dabei etwa 1 bis 500 g Wirkstoff der Formel 3.1 bis 3.11 (4 g bis 2 kg Spritzpulver) pro 100 kg Saatgut.
- b) Beizung der Samen mit einem Emulsionskonzentrat des Wirkstoffs der Formeln 3.1 bis 3.11 nach der Methode a) (Naßbeizung).
- c) Beizung durch Tauchen des Saatguts in eine Brühe mit 100-1000 ppm Wirkstoff der Formeln 3.1 bis 3.11 während 1 bis 72 Stunden und gegebenenfalls nachfolgendes Trocknen der Samen (Tauchbeizung).

Die Beizung des Saatguts oder die Behandlung des angekeimten Sämlings sind naturgemäß die bevorzugten Methoden der Applikation, weil die Wirkstoffbehandlung vollständig auf die Zielkultur gerichtet ist. Man verwendet in der Regel 1 bis 1000 g Antidot, vorzugsweise 5 bis 250 g Antidot, pro 100 kg Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

ii) Applikation als Tankmischung

Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Antidot und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 10:1 und 1:100) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,005 bis 5,0 kg pro Hektar beträgt. Solche Tankmischungen werden vor oder nach der Aussaat appliziert.

iii) Applikation in der Saatfurche

Die Wirkstoffe der Formeln 3.1 bis 3.11 werden als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saatfurche eingebracht. Nach dem Decken der Saatfurche wird in üblicher Weise das Herbizid im Vorauflaufverfahren appliziert.

iv) Kontrollierte Wirkstoffabgabe

Die Wirkstoffe der Formeln 3.1 bis 3.11 werden in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen: (% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch:

1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %

oberflächenaktives Mittel:

1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %

flüssiges Trägermittel:

5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %

festes Trägermittel:

99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch:

5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %

Wasser:

94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %

oberflächenaktives Mittel:

1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %

oberflächenaktives Mittel:

0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %

festes Trägermaterial:

5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %

festes Trägermittel:

99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken. Formulierungsbeispiele für Mischungen aus Herbiziden der Formel I, der Formeln 2.1 bis 2.33 und Safenern der Formeln 3.1 bis 3.11 (% = Gewichtsprozent)

F1. Emulsionskonzentrate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether	4 %	-	4 %	4 %
(36 Mol EO)				
Octylphenol-polyglykolether	-	4 %	-	2 %
(7-8 Mol EO)				
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff-	85 %	78 %	55 %	16 %
gemisch C ₉ -C ₁₂				
Aus solchen Konzentraten könne	n durch Verdünn	ung mit Wasser E	mulsionen jeder	
gewünschten Konzentration herge	estellt werden.			
F2. Lösungen	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %
1-Methoxy-3-(3-methoxy-				
propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff-	75 %	60 %	-	-
gemisch C ₉ -C ₁₂				
Die Lösungen sind zur Anwendur	ng in Form kleinst	ter Tropfen geeigr	net.	
F3. Spritzpulver	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether	-	1 %	2 %	-
(7-8 Mol EO)				
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

F4. Umhüllungs-Granulate	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	99.0 %	93 %	83 %
/ 5			

(Æ 0.1 - 1 mm)

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

F5. Umhüllungs-Granulate	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	98.0 %	92 %	80 %
/ T 0 4 4 3			

(Æ 0.1 - 1 mm)

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

F6. Extruder-Granulate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

F7. Stäubemittel a) b) c)

- 37 -

Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

F8. Suspensions-Konzentrate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether	-	1 %	2 %	-
(15 Mol EO)				
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd-	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Lösung				
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, die Wirkstoffe der Formeln I, 2.1 bis 2.33 und 3.1 bis 3.11 einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.

Die Fähigkeit der Safener der Formel 3.1 bis 3.11, Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden der Formel I zu schützen, wird in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

Biologisches Beispiel: Safeningwirkung

Unter Gewächshausbedingungen werden die Testpflanzen in Kunstofftöpfen bis zum 4-Blattstadium angezogen. In diesem Stadium werden zum einen die Herbizide allein, als auch die Mischungen der Herbizide mit den als Safener zu prüfenden Testsubstanzen auf die Testpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als wäßrige Suspension der

Prüfsubstanzen, hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b)), mit 500 I Wasser/ha. 3 Wochen nach Applikation wird die phytotoxische Wirkung der Herbizide auf die Kulturpflanzen wie z.B. Mais und Getreide mit einer Prozentskala ausgewertet. 100 % bedeutet Testpflanze ist abgestorben, 0 % bedeutet keine phytotoxische Wirkung.

Die in diesem Versuch erhaltenen Resultate zeigen, dass mit den Verbindungen der Formel 3.1 bis 3.11 die durch das Herbizid der Formel I in Kombination mit einem oder mehreren Herbiziden ausgewählt aus den Formeln 2.1 bis 2.33 verursachten Schädigungen der Kulturpflanze deutlich reduziert werden können.

Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Mischungen gemäß den Beispielen F1, F2 und F4 bis F8 formuliert.

Patentansprüche:

 Herbizides synergistisches Mittel, enthaltend neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus
 a) einer Verbindung der Formel I

$$\begin{array}{c} \text{MeSO}_2 \\ \text{Me} - \text{S} \\ \text{N} \\ \text{O} \end{array}$$

worin n 0 oder 1 bedeutet; und

b) einer synergistisch wirksamen Menge einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus der Verbindung der Formel 2.2

$$R_3$$
 R_5
 CH_2CI
 $R4 O$
 $(2.2),$

worin R_3 Ethyl, R_4 für Methyl oder Ethyl und R_5 für -CH(Me)-CH₂OMe, <S>-CH(Me)-CH₂OMe, CH₂OMe oder CH₂O-CH₂CH₃; und der Verbindung der Formel 2.3

$$R_6$$
 CH_2CI
 Me
 O
 CH_2CI

worin R₆ CH(Me)-CH₂OMe oder <S>CH(Me)-CH₂OMe; und der Verbindung der Formel 2.4

worin R_7 Chlor oder SMe, R_8 Ethyl und R_9 Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl; und der Verbindung der Formel 2.5

worin R₁₀ Ethyl oder n-Propyl, R₁₁ COO⁻ 1/2 Ca⁺⁺, -CH₂-CH(Me)S-CH₂CH₃ oder die Gruppe

und der Verbindung der Formel 2.6

worin R_{12} Wasserstoff, Methoxy oder Ethoxy, R_{13} Me, Methoxy oder Fluor, R_{14} COOMe, Fluor oder Chlor, R_{15} Wasserstoff oder Me, Y Methin oder Stickstoff, Z Methin oder Stickstoff und R_{16} Fluor oder Chlor; und der Verbindung der Formel 2.7

worin R₁₇ Wasserstoff oder -C(O)-S-n-Octyl; und der Verbindung der Formel 2.8

worin R₁₈ Brom oder Jod; und der Verbindung der Formel 2.9

worin R₁₉ Chlor oder Nitro; und der Verbindung der Formel 2.10

worin R_{20} Fluor oder Chlor und R_{21} -CH₂-CH(Cl)-COOCH₂CH₃ oder -NH-SO₂Me; und der Verbindung der Formel 2.11

worin R_{22} Trifluormethyl oder Chlor; und der Verbindung der Formel 2.12

worin R₂₃ NH₂ oder <S>NH₂ bedeuten; und der Verbindung der Formel 2.13

worin Y₁ Stickstoff, Methin oder N-Me, Y₂ Stickstoff, Methin oder C-I, Y₃ Methin, Y₄ Methin oder Y₃ und Y₄ zusammen Schwefel oder C-Cl, Y₅ Stickstoff oder Methin, Y₆ für Methyl oder Methoxy und R₂₄ CONMe₂, COOMe, CH₂-CH₂CF₃ oder SO₂CH₂CH₃ bedeuten, oder deren Natriumsalze;

und der Verbindung der Formel 2.14

Me
$$N-N$$
 Me $N-N$ Me $N-N$ Me $N-N$ $N-H$ Me $N-H$ $N-H$

und der Verbindung der Formel 2.15

$$O_2N$$
 O_2
 O_2

HOOC
$$N$$
 PO(OH)₂ (2.16),

und der Verbindung der Formel 2.18

Me
$$N^{+}O^{-}$$

Me $N^{+}O^{-}$

Me (2.18) ,

und der Verbindung der Formel 2.19

und der Verbindung der Formel 2.20

und der Verbindung der Formel 2.23

und der Verbindung der Formel 2.26

und der Verbindung der Formel 2.27

und der Verbindung der Formel 2.28

und der Verbindung der Formel 2.31

und der Verbindung der Formel 2.32

2. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel I und eine synergistisch wirksame Menge entweder einer Verbindung der Formel 2.21

$$CH_3$$
 $C(O)$ - CH_2CI
 N
 C_2H_5
 CH_3
 C_2H_5
 CH_3
 $C(O)$ - CH_2CI
 C_2H_5
 CH_3
 C_2H_5
 CH_3
 C_2H_5
 CH_3
 C_2H_5
 CH_3
 C_2H_5
 CH_3
 C_2H_5
 CH_3
 C_2H_5
 CH_3

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), oder einer Verbindung der Formel 2.2.2

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & \\ C(O)\text{-}CH_2CI \\ \\ HC - CH_2OCH_3 \\ \\ C_2H_5 & CH_3 \end{array} (2.2.2)$$

oder einer Verbindung der Formel 2.2, worin R₃ für Ethyl, R₄ für Methyl und R₅ für Ethoxymethyl steht, oder einer Verbindung der Formel 2.2, worin R₃ für Ethyl, R₄ für Ethyl und Rs für Methoxymethyl steht, oder einer Verbindung der Formel 2.3, oder einer Verbindung der Formel 2.4, worin R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Isopropyl steht, oder R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Tert.-Butyl steht, oder einer Verbindung der Formel 2.6, worin R₁₂ Wasserstoff, Z Methin, R₁₃ Methyl, Y Stickstoff, R₁₄ Fluor, R₁₅ Wasserstoff, und R₁₆ Fluor, oder R₁₂ Methoxy, Z Methin, R₁₃ Methoxy, Y Methin, R₁₄ Chlor, R₁₅ Methyl und R₁₆ Chlor bedeuten, oder einer Verbindung der Formel 2.7, worin R₁₇ für -C(O)-S-n-Octyl steht, oder einer Verbindung der Formel 2.9, oder einer Verbindung der Formel 2.11, worin R₂₂ Trifluormethyl bedeutet, oder einer Verbindung der Formel 2.12, oder einer Verbindung der Formel 2.13, worin Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Dimethylaminocarbonyl und Y₅ Methin, oder Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Methoxycarbonyl und Y₅ Methin, oder Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ 3-Trifluorpropyl und Y₅ Stickstoff oder Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Ethylsulfonyl und Y₅ Methin, oder Y₁ N-Me, Y₂ Stickstoff, Y₃ und Y₄ zusammen C-Cl, R₂₄ Methoxycarbonyl und Y₅ Methin bedeuten, oder einer Verbindung der Formel 2.16, oder einer Verbindung der Formel 2.18, oder einer Verbindung der Formel 2.19, oder einer Verbindung der Formel 2.30.

3. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung der Formel 2.2.1

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), sowie eine Verbindung ausgewählt aus der Formel 2.4, worin R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Isopropyl steht, oder R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Tert.-Butyl steht, und der Formel 2.6, worin R₁₂ Wasserstoff, Z Methin, R₁₃ Methyl, Y Stickstoff, R₁₄ Fluor, R₁₅ Wasserstoff, und R₁₆ Fluor, oder R₁₂ Methoxy, Z Methin, R₁₃ Methoxy, Y Methin, R₁₄ Chlor, R₁₅ Methyl und R₁₆ Chlor bedeuten, und der Formel 2.7, worin R₁₇ für -C(O)-S-n-Octyl steht, und der Formel 2.13, worin Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Dimethylaminocarbonyl und Y₅ Methin, oder Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ 3-Trifluorpropyl und Y₅ Stickstoff oder Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Ethylsulfonyl und Y₅ Methin, oder Y₁ N-Me, Y₂ Stickstoff, Y₃ und Y₄ zusammen C-Cl, R₂₄ Methoxycarbonyl und Y₅ Methin bedeuten, und der Formel 2.9, und der Formel 2.11, worin R₂₂ Trifluormethyl bedeutet, und der Formel 2.12, und der Formel 2.16, und der Formel 2.18, und der Formel 2.19.

4. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel I und eine synergistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel 2.2.1

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin).

5. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I gegenüber den Verbindungen der Formel 2.1 bis 2.33 in einem Gewichtsverhältnis von 1:2000 bis 2000:1 vorhanden ist.

- 6. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines Mittels gemäß Anspruch 1 auf die Kulturpflanze oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Kulturpflanze um Mais handelt.
- 8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzenkulturen mit dem genannten Mittel in Aufwandmengen behandelt, die 1 bis 5000 g Wirkstoffgesamtmenge pro Hektar entsprechen.
- 9. Seletiv herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus
- a) einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 gemäß Anspruch 1 und
- b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus der Verbindung der Formel 3.1

$$\begin{array}{c|c}
 & O \\
 & N \\
 & O \\$$

$$CI$$
 N
 (3.2)

$$CI \xrightarrow{\text{CI Me } COOCH_2CH_3}$$

$$COOCH_2CH_3$$

$$COOCH_2CH_3$$

und der Verbindung der Formel 3.5

und der Verbindung der Formel 3.6

Cl₂CHCON(CH₂CH=CH₂) (3.9),

und der Formel 3.10

und der Formel 3.11

- 10. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge eines Mittels gemäß Anspruch 9 behandelt.
- 11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufwandmenge an Herbiziden 1 bis 5000 g/ha und die Aufwandmenge an Safener 0,001 bis 0,5 kg/ha beträgt.
- 12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Nutzpflanzenkulturen um Mais handelt.

13. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es a) eine herbizidsynergistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I, einer Verbindung der Formel 2.2.1

$$CH_3$$
 $C(O)-CH_2CI$
 N
 C_2H_5
 CH_3
 $C(O)-CH_2CI$
 C_2H_5
 CH_3
 $C(O)-CH_2CI$
 $C(O)-CH_2CI$

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), sowie einer Verbindung ausgewählt aus der Formel 2.4, worin R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Isopropyl steht, oder R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Tert.-Butyl steht, und der Formel 2.6, worin R₁₂ Wasserstoff, Z Methin, R₁₃ Methyl, Y Stickstoff, R₁₄ Fluor, R₁₅ Wasserstoff, und R₁₆ Fluor, oder R₁₂ Methoxy, Z Methin, R₁₃ Methoxy, Y Methin, R₁₄ Chlor, R₁₅ Methyl und R₁₆ Chlor bedeuten, und der Formel 2.7, worin R₁₇ für -C(O)-S-n-Octyl steht, und der Formel 2.13, worin Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Dimethylaminocarbonyl und Y₅ Methin, oder Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ 3-Trifluorpropyl und Y₅ Stickstoff oder Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Ethylsulfonyl und Y₅ Methin, oder Y₁ N-Me, Y₂ Stickstoff, Y₃ und Y₄ zusammen C-Cl, R₂₄ Methoxycarbonyl und Y₅ Methin bedeuten, und der Formel 2.9, und der Formel 2.11, worin R₂₂ Trifluormethyl bedeutet, und der Formel 2.12, und der Formel 2.16, und der Formel 2.18, und der Formel 3.1

enthält.

14. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es a) eine herbizidsynergistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I, einer Verbindung der Formel 2.2.1

1

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), und

b) eine herbizid-antagonistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel 3.1

enthält.

- 15. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als herbizidsynergistisch wirksame Menge eine Verbindung der Formel I und eine Verbindung der Formel 2.2 enthält.
- 16. Selektiv-herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus
- a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I und
- b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus der Verbindung der Formel 3.1

und der Verbindung der Formel 3.4

$$\begin{array}{c|cccc} \text{CI Me} & \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \\ \hline & & \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \\ \end{array} \tag{3.4),}$$

und der Verbindung der Formel 3.5

und der Verbindung der Formel 3.6

$$CI$$
 N
 CF_3
 O
 O
 O
 O
 O
 O

und der Formel 3.9

CI₂CHCON(CH₂CH=CH₂) (3.9),

und der Formel 3.10

und der Formel 3.11

17. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge eines Mittels gemäß Anspruch 16 behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intersconal Application No

A. CLASSII IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/80							
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	tion and IPC						
B. FIELDS SEARCHED								
IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification A01N	n symbols)						
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that su	ich documents are included in the fields se	arcned					
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used)					
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT							
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.					
X	WO 97 22253 A (RHONE POULENC AGRI	CULTURE)	1,6-8					
	26 June 1997 (1997-06-26) claims							
X,P	WO 99 21842 A (ZENECA LTD) 6 May 1999 (1999-05-06)		1-8					
	page 11, paragraph 5 -page 13							
А	WO 97 43270 A (CIBA GEIGY AG ;LEE (US)) 20 November 1997 (1997-11-2	SHY FUH						
	cited in the application	0)						
1								
	·							
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex,					
		"T" later document published after the linte or priority date and not in conflict with						
consid	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	cited to understand the principle or the invention						
filing o	24.6	"X" document of particular relevance; the c						
which	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another							
"O" docum	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an in document is combined with one or mo	ventive step when the					
"P" docume	other means ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.							
		*&" document member of the same patent						
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report					
1	5 October 1999	27/10/1999						
Name and i	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer						
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	0						
1	Fax: (+31-70) 340-3016 Decorte, D							

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nformation on patent family members

PC., EP 99/04374

Patent document cited in search repor					1		Publication date
WO 9722253	A	26-06-1997	AU	1302597 A	14-07-1997		
			BG	102610 A ⁻	30-04-1999		
			BR	9612081 A	17-02-1999		
			CA	2239859 A	26-06-1997		
			CZ	9801933 A	16-12-1998		
			EP	0868121 A	07-10-1998		
			HR	960590 A	28-02-1998		
			NZ	325792 A	30-08-1999		
			PL	327281 A	07-12-1998		
			SK	84398 A	04-11-1998		
			US	5837652 A	17-11-1998		
WO 9921842	A	06-05-1999	US	5863865 A	26-01-1999		
			AU	9752498 A	17-05-1999		
WO 9743270	Α	20-11-1997	AU	2953897 A	05-12-1997		
			CN	1211976 A	24-03-1999		
			EP	0901479 A	17-03-1999		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter sponales Aktenzeichen
PC 1/EP 99/04374

			101711 33704374	
a. KLASSI IPK 6	ifizierung des anmeldungsgegenstandes A01N43/80			
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	-	
	RCHIERTE GEBIETE			
Recherchie IPK 6	ner Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo A01N	ole }		
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so			
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	tame der Datenbank und	d evtl. verwendete Suchbegnffe)	
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	<u> </u>	_	
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommer	nden Telle Betr. Anspruch Nr.	
X	WO 97 22253 A (RHONE POULENC AGRI 26. Juni 1997 (1997-06-26) Ansprüche	1,6-8		
X,P	WO 99 21842 A (ZENECA LTD) 6. Mai 1999 (1999-05-06) Seite 11, Absatz 5 -Seite 13	ai 1999 (1999-05-06)		
Α	WO 97 43270 A (CIBA GEIGY AG ;LEE (US)) 20. November 1997 (1997-11- in der Anmeldung erwähnt 	SHY FUH 20)		
entn	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang F	Patentiamilie	
"A" Veröffer aber n "E" älteres Anmet "L" Veröffer schein anders soll od ausge' "O" Veröffe	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, iicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist. ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- ien zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) intlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung.	oder dem Prioritätsd Anmeldung nicht kol Erfindung zugrundel Theorie angegeben "X" Veröffentlichung von kann allein aufgrund erfinderischer Tätigk "Y" Veröffentlichung von kann nicht als auf er werden, wenn die V	besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung I dieser veröffentlichung nicht als neu oder auf	
'P" Veröffe dem b		diese Verbindung fü	r einen Fachmann naheliegend ist Mitglied derselben Patentfamilie ist	
	Abschlusses der internationalen Recherche		internationalen Recherchenberichts	
	5. Oktober 1999	27/10/19	999	
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL ~ 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Be	diensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Decorte,	, D	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich. ...n., die zur selben Patenttamilie gehören

Inter : : raies Aktenzeichen PC1/EP 99/04374

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO	9722253	A	26-06-1997	AU BG BR CA CZ EP HR NZ PL SK US	1302597 A 102610 A 9612081 A 2239859 A 9801933 A 0868121 A 960590 A 325792 A 327281 A 84398 A 5837652 A	14-07-1997 30-04-1999 17-02-1999 26-06-1997 16-12-1998 07-10-1998 28-02-1998 30-08-1999 07-12-1998 04-11-1998 17-11-1998
WO	9921842	Α	06-05-1999	US AU	5863865 A 9752498 A	26-01-1999 17-05-1999
WO	9743270	Α	20-11-1997	AU CN EP	2953897 A 1211976 A 0901479 A	05-12-1997 24-03-1999 17-03-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)